

PCT/JPG3/10114

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

08.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月30日  
Date of Application:

REC'D 26 SEP 2003

出願番号 特願2003-125549  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-125549]

WIPO PCT

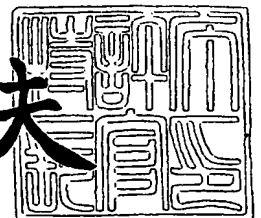
出願人 株式会社神戸製鋼所  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED-IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 31779

【提出日】 平成15年 4月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 14/44

【発明の名称】  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ皮膜

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内

【氏名】 玉垣 浩

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内

【氏名】 小原 利光

【特許出願人】

【識別番号】 000001199

【氏名又は名称】 株式会社神戸製鋼所

【代理人】

【識別番号】 100067828

【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悦司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0216719

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ皮膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む）上に物理蒸着法によって形成したアルミナ皮膜であって、該アルミナ皮膜の結晶構造を断面透過型電子顕微鏡で観察したときに（倍率：2 0 0 0 0 倍）、少なくとも皮膜成長開始部は微細構造のアルミナ結晶で構成されており、当該微細結晶領域においては  $\alpha$  型結晶構造以外の結晶構造が実質的に観察されないものであることを特徴とする  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ皮膜。

【請求項 2】 前記微細構造のアルミナ結晶は、その結晶粒が成長初期から厚さ方向 0. 5  $\mu$  m までの範囲内において 0. 3  $\mu$  m 以下のものである請求項 1 に記載のアルミナ皮膜。

【請求項 3】 アルミナ皮膜全体に亘って  $\alpha$  型結晶構造以外の結晶構造が実質的に観察されないものである請求項 1 または 2 に記載のアルミナ皮膜。

【請求項 4】  $\alpha$  型結晶構造のアルミナは、皮膜表面側において柱状に成長したものである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のアルミナ皮膜。

【請求項 5】 アルミナ皮膜の膜厚が 0. 5 ～ 2 0  $\mu$  m である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のアルミナ皮膜。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、切削工具、摺動部材、金型の如き耐摩耗部材に適用されるアルミナ皮膜に関するものであり、殊に熱的に最も安定といわれ耐摩耗性および耐熱性に優れた  $\alpha$  型結晶構造を有するアルミナ皮膜に関するものである。尚、本発明の対象となるアルミナ皮膜は、上記した様々な用途に適用できるが、以下では代表例として切削工具に適用する場合を中心に説明を進める。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

一般に、優れた耐摩耗性や摺動特性が求められる切削工具や摺動部材等におい

ては、高速度鋼や超硬合金等の基材表面に、物理蒸着法（以下、PVD法という）や化学蒸着法（以下、CVD法という）等の気相成長法で、チタン窒化物やチタンアルミニウム窒化物等の硬質皮膜を形成する方法が採用されている。

#### 【0003】

特に切削工具として使用する場合、前記硬質皮膜には耐摩耗性と耐熱性（高温での耐酸化性）が特性として要求されるので、該両特性を有するものとして、特にチタンアルミニウム窒化物（TiAlN）が、切削時の刃先温度が高温となる超硬工具等への被覆材料として近年多く使用されている。このようにTiAlNが優れた特性を発揮するのは、皮膜に含まれたアルミニウムの作用により耐熱性が向上し、800℃程度の高温までは安定的した耐摩耗性と耐熱性を維持できるからである。こうしたTiAlNとしては、TiとAlの組成比が異なる様々なものが使用されているが、その大半は、上記両特性を備えたTi：Alの原子比が50：50～25：75のものである。

#### 【0004】

ところで、切削工具等の刃先は、切削時に1000℃以上の高温となる場合がある。このような条件下では、TiAlNのみでは十分な耐熱性が確保できないため、TiAlN膜を形成した上に、更に酸化アルミニウム（アルミナ）膜を形成して耐熱性を確保することが行われている（例えば、特許文献1）。

#### 【0005】

アルミナは、温度によって様々な結晶構造をとるが、 $\alpha$ 型以外はいずれも熱的に準安定状態にある。しかし、切削工具の如く切削時における刃先の温度が、常温から1000℃以上に亘る広範囲で著しく変動する場合には、アルミナの結晶構造が変化し、皮膜に亀裂が生じたり剥離する等の問題を生じる。ところが、CVD法を採用して基材温度を1000℃以上に高めることによって生成されるコランダム構造（ $\alpha$ 型結晶構造）のアルミナだけは、一旦形成されると、以後の温度に関係なく熱的に安定な構造を維持する。従って、切削工具等に耐熱性を付与するには、 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を被覆することが有効な手段とされている。

#### 【0006】

しかしながら、上述した通り  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ（以下、「 $\alpha$  アルミナ」と呼ぶことがある）を形成するには、基材を  $1000^{\circ}\text{C}$  以上にまで加熱しなければならないため、適用できる基材に限られる。基材の種類によっては、 $1000^{\circ}\text{C}$  以上の高温に曝されると軟質化し、耐摩耗部材用基材としての適性が失われる可能性が生じることになる。また、超硬合金のような高温用基材を用いた場合であっても、この様な高温に曝されると変形等の問題が生じる。しかも、耐摩耗性を発揮する膜として基材上に形成された  $\text{TiAlN}$  膜等の硬質皮膜の実用温度域は一般に最高で  $800^{\circ}\text{C}$  程度であり、 $1000^{\circ}\text{C}$  以上の高温に曝されると、皮膜が変質し、耐摩耗性が劣化する恐れがある。

#### 【0007】

このような状況の下で、CVD法よりも低温で皮膜形成が可能なPVD法による  $\alpha$  アルミナの形成が試みられてきた。O.Zywitzki, G.Hoetzschrらは、非特許文献1で、高出力( $11\sim 17\text{ kW}$ )のパルス電源を用いた反応性スパッタリングにより、 $700\sim 760^{\circ}\text{C}$ の基材温度で鉄基材上にX線回折による観察で  $\alpha$  アルミナを含む皮膜が形成できること、および  $750\sim 770^{\circ}\text{C}$ の基材温度で実質的に  $\alpha$  皮膜が形成できたことを報告している。更に、O.Zywitzkiらは、上記と同様の成膜によって形成したアルミナ皮膜を透過型電子顕微鏡 (TEM) によって詳細に観察し、 $\alpha$  アルミナの成長過程を報告している (非特許文献2)。

#### 【0008】

一方、Y.Yamada-Takamuraらは、フィルター型真空アーク法による反応性成膜によって、 $780^{\circ}\text{C}$ の基材温度で  $\alpha$  アルミナ皮膜が形成できること、およびRF (ラジオ周波数) バイアスを印加することによって、 $460^{\circ}\text{C}$ でも  $\alpha$  アルミナの生成が可能であることを報告している (非特許文献3)。

#### 【0009】

この報告においても、TEMによるアルミナ皮膜断面観察を実施しているが、上記O.Zywitzkiらの報告と同様に皮膜成長の初期 (即ち、皮膜における基材との界面) 付近には  $\gamma$  アルミナが形成されており、この中から  $\alpha$  アルミナ結晶が成長しているとの詳細な観察結果が報告されている。

#### 【0010】

これまで報告された技術では、いずれも皮膜の成長初期に $\gamma$  アルミナを含むものであるが、この様に $\gamma$  アルミナを部分的に含む皮膜であっても、その皮膜を被覆した被覆部材が1000℃以上の高温に曝された場合には、その部分の $\gamma$  アルミナが $\alpha$  アルミナに相変態を起こす可能性がある。そして、この相変態は体積変化を伴って起こるので、皮膜のクラック発生の原因となる可能性が懸念される。また、このような体積変化を伴う相変態が皮膜と基材との界面で発生すると、皮膜の密着性に悪影響を及ぼすことが十分に予想される。

#### 【0011】

別の技術として、 $\alpha$  アルミナと同一の結晶構造を持つ $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を $\alpha$  アルミナ ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の結晶核発生の特プレートとして用いることによって、 $\alpha$  アルミナの低温成膜を可能にする方法も提案されている（例えば、特許文献2、非特許文献4）。このうち特許文献2によれば、Siウエハ上に $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 下地層を形成することによって、 $2 \times 10^{-6}$  Pa程度の真空雰囲気と、1 nm/minの低成膜割合にて成膜することを要件として、400℃の基材温度で $\alpha$  アルミナが0.18  $\mu\text{m}$ の厚みで形成されたことが示されている。

#### 【0012】

更に、上記の様な処理温度の問題を解決することを目的にして、例えば特許文献3には、格子定数が4.779 Å以上5.000 Å以下で、膜厚が少なくとも0.005  $\mu\text{m}$ であるコランダム構造の酸化物皮膜を下地層として、該下地層上に $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜を形成する方法が開示されている。また、硬質皮膜としてTi、CrおよびVよりなる群から選択される1種以上の元素とAlとの複合窒化皮膜を形成した上に、中間層として $(\text{Al}_z, \text{Cr}_{(1-z)})\text{N}$ （但し、 $z$ は $0 \leq z \leq 0.90$ ）からなる皮膜を形成し、更にこの皮膜を酸化処理することによってコランダム構造の酸化物皮膜を形成した後、該酸化皮膜上に $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成することが有用である旨も示されている。この方法では、比較的低温の基板温度で結晶性の $\alpha$  アルミナが形成できるとされている。

#### 【0013】

しかしながら、これら特許文献2、3および非特許文献4の技術においても、形成されるアルミナ皮膜についてのミクロな結晶相の検出は行われているとは言

えず、界面付近におけるアルミナの結晶構造については全く不明の状態である。こうしたことから、これまでPVD法によって形成されたアルミナ皮膜では、少なくとも皮膜形成初期の結晶が微細な領域では、 $\gamma$  アルミナが存在しており、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナはこうした $\gamma$  アルミナの中から成長しているものと考えられる。

#### 【0014】

##### 【特許文献1】

特許第2742049号公報 特許請求の範囲等

##### 【特許文献2】

特開2001-335917号公報 特許請求の範囲、実施例等

##### 【特許文献3】

特開2002-53946号公報 特許請求の範囲等

##### 【非特許文献1】

Surf.Coat.Technol., 86-87 (1996)p.640-647

##### 【非特許文献2】

Surf.Coat.Technol., 94-95 (1997)p.303-308

##### 【非特許文献3】

Surf.Coat.Technol., 142-144 (2001)p.260-264

##### 【非特許文献4】

J.Vac.Sci.Technol.A20(6), Nov/Dec (2002)p.2134-2136

#### 【0015】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、こうした状況の下でなされたものであって、その目的は、切削工具等に適用して高温で使用したときにクラックの発生原因なる $\gamma$  アルミナを実質的に含まない $\alpha$  型結晶構造を有するアルミナ皮膜を提供することにある。

#### 【0016】

##### 【課題を解決する為の手段】

本発明に係る $\alpha$  型結晶構造のアルミナ皮膜とは、基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む）上に物理蒸着法によって形成したアルミナ皮膜であつ



て、該アルミナ皮膜の結晶構造を断面透過型電子顕微鏡で観察したときに（倍率：20000倍）、少なくとも皮膜成長開始部は微細構造のアルミナ結晶で構成されており、当該微細結晶領域においては $\alpha$ 型結晶構造以外の結晶構造が実質的に観察されないものである点に要旨を有するものである。

#### 【0017】

尚、ここで「実質的に」とは、本発明が、 $\alpha$ 結晶構造が100%であることに限定されるものではなく、成膜プロセス上不可避免的に含まれてしまった不純物や極めて微量の他結晶構造のものが含まれていることを許容するという意味である。

#### 【0018】

本発明のアルミナ皮膜においては、（1）微細構造のアルミナ結晶は、その結晶粒が成長初期から厚さ方向0.5  $\mu\text{m}$ までの範囲内において0.3  $\mu\text{m}$ 以下のもの、（2）アルミナ皮膜全体に亘って $\alpha$ 型結晶構造以外の結晶構造が実質的に観察されないもの、（3） $\alpha$ 型結晶構造のアルミナは、皮膜表面側において柱状に成長したもの、等の構造を呈するものとなる。また、本発明のアルミナ皮膜の膜厚は、0.5～20  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

#### 【0019】

##### 【発明の実施の形態】

本発明者らは、実質的に $\alpha$ 結晶構造からなるアルミナ皮膜を製造するための手段について、特にアルミナ皮膜の結晶成長開始部分となる基材（若しくは基材表面に形成された下地皮膜）の表面性状について検討した。

#### 【0020】

その結果、イオンボンバード処理やコランダム構造を有する酸化物粉末による表面傷つけ処理等の前処理を基材表面に施して、基材表面に微細な傷や凹みを多数形成してから、該被処理表面を所定の温度で酸化処理し、その後アルミナ皮膜の形成を行えば、少なくとも皮膜の成長開始部（即ち、酸化物含有層とアルミナ皮膜の界面）が微細な構造の $\alpha$ アルミナ結晶の集合体で形成されており、その結晶微細部においては $\alpha$ アルミナ以外の結晶相が観察されないことが判明したのである。また、上記のような前処理を行わずとも、酸化処理条件（処理温度）をよ

り厳密に設定してやれば、その後に形成されるアルミナ皮膜は上記と同様の結晶形態になることも分かった。

#### 【0021】

このようなアルミナ皮膜は、1000℃以上の高温雰囲気下で用いても、既に最も熱的に安定な構造の $\alpha$ アルミナのみで構成されているので、これ以上結晶形の変態を起こすことなく、結晶の体積変化などによる皮膜界面付近でのクラックや剥離等が発生することがなくなるのである。

#### 【0022】

本発明のアルミナ皮膜では、微細構造を有する皮膜成長開始部だけでなく、皮膜のあらゆる箇所において $\alpha$ アルミナ以外の結晶が観察されることがないことが好ましいが、上記処理条件を適切に設定することによって、こうしたアルミナ皮膜が形成できるのである。

#### 【0023】

$\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜の膜厚は、0.5～20 $\mu\text{m}$ とすることが好ましく、より好ましくは1～5 $\mu\text{m}$ 程度である。0.5 $\mu\text{m}$ は、本発明における「皮膜成長開始部」に相当する厚みであると共に、耐熱性の皮膜としての性能が発揮される最小限の厚みである。また皮膜厚みを20 $\mu\text{m}$ 以下とすることで、皮膜内部応力による悪影響（亀裂の発生）を避けることができる。また、成長する結晶が極端に粗大化するのを防止するという観点からすれば、5 $\mu\text{m}$ 以下とするのがよい。

#### 【0024】

本発明に係る $\alpha$ 型結晶構造を有するアルミナ皮膜の形成手段については、CVD法では1000℃以上の高温で行う必要があるので好ましくなく、比較的低温域で成膜することのできるPVD法を採用する。こうしたPVDのうち、スパッタリング法特に反応性スパッタリング法では、アルミナのような高絶縁性皮膜を妥当な成膜速度で形成するのに適しており、生産性の点からしても好ましい。このときの成膜速度は、少なくとも0.1 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 以上確保でき、より好ましくは0.5 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 以上とすることができる。

#### 【0025】

またアルミナ皮膜を形成するときの温度については、前処理の有無、基材や下地皮膜の種類等によって最適な基材温度が異なるが、前処理を施す場合には、少なくとも700℃以上を確保する必要がある、これよりも低い温度になると $\alpha$ 結晶構造のアルミナ皮膜を形成することが難しくなる。一方、また、 $\alpha$ アルミナをPVD法で形成する目的の一つであるプロセスの低温化という観点からして、例えば下地皮膜として形成されることのあるTiAlN等のPVD皮膜が耐え得る温度である800℃以下であることが好ましい。従って、上記「基材温度」とは、超合金製や炭素鋼製、工具鋼製等の基材および該基材上に形成された下地皮膜の温度の意味である。

#### 【0026】

本発明では、アルミナ皮膜の形成に先立ち、基材表面若しくは基材上に予め形成された下地皮膜の表面を酸化（酸化処理工程）して酸化物含有層を形成するものである。この酸化処理工程は、処理の効率の観点から、或は形成した酸化物含有層表面への大気中の水蒸気の吸着を防止する観点から、次の工程で成膜するアルミナ膜を形成する装置（真空チャンバ）内で行うことが望ましく、酸化性ガスの雰囲気下で基材温度を高めて行う熱酸化が好ましい方法である。このときの酸化性ガス雰囲気としては、例えば酸素、オゾン、 $H_2O_2$ 等の酸化性ガスを含有する雰囲気が挙げられ、その中には大気雰囲気も勿論含まれる。

#### 【0027】

また前記酸化は、前処理の有無、基材や下地皮膜の種類等によって最適な基材温度が異なるが、例えば下地皮膜がCrNでガスイオンボンバードや傷つけの前処理を施す場合には少なくとも700℃以上に保持して熱酸化を行う必要がある。これに対して、例えば下地皮膜がCrNで前処理を施さない場合や、下地皮膜がTiAlNでガスイオンボンバードや傷つけの前処理を施した場合、或は基材や下地を限定しないがCrによるメタルイオンボンバードによる前処理を施した場合には、基材温度を750℃以上にして酸化処理を行う必要がある。基材温度が上記各温度よりも低過ぎると十分に酸化が行われず、アルミナ皮膜形成条件を適切にしても希望する $\alpha$ アルミナが形成されない。

#### 【0028】

基材温度を高めるにつれて酸化は促進されるが、基材温度の上限は、本発明の目的に照らして1000℃未満に抑えることが必要である。800℃以下でも本発明のアルミナ皮膜の形成に有用な酸化物含有層を形成することができる。従って、本発明の $\alpha$ アルミナ皮膜を得るためには、酸化処理工程およびアルミナ皮膜形成工程における基材温度を、前処理の有無に応じて適切な基材温度範囲を設定して連続的に（好ましくは同一装置内で同一の基材温度で）行うようにすれば良い。

#### 【0029】

本発明のアルミナ皮膜を形成するためには、上記酸化処理における基材温度以外の他の条件について格別の制限はなく、具体的な酸化方法として、上記熱酸化の他、例えば酸素、オゾン、 $H_2O_2$ 等の酸化性ガスをプラズマ化して照射する方法を採用することも勿論有効である。上記のような酸化物含有層を形成すれば、その表面に $\alpha$ 型結晶構造のアルミナの皮膜膜を確実に形成することができるのである。

#### 【0030】

本発明のアルミナ皮膜を製造するに際して、必要によってガスイオンボンバード処理やコランダム構造の酸化物粉末による表面傷つけ処理等の前処理を基材表面に施すものであり、こうした前処理を施すことによって、その後の酸化処理工程およびアルミナ皮膜形成工程において比較的低い温度（700℃以上）によっても $\alpha$ 結晶構造のアルミナ皮膜が得られるのであるが、これらの前処理による作用は次の通りである。

#### 【0031】

上記イオンボンバード処理は、Ar等の不活性ガスを真空チャンバー内に導入した状態で、基材に負のバイアス電圧（直流電圧若しくは高周波の交流電圧）を印加してグロー放電を発生させ、該グロー放電により生じたプラズマ中のAr等のガスイオンを基材に高速で衝突させることによって、基材表面をエッチングさせる方法である。この処理により次工程の酸化処理で形成される $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ結晶核の生成ポイント（酸化物ポイント）がより多数且つ均一に形成されることになる。

## 【 0 0 3 2 】

一方、コランダム構造の酸化物粉末による表面傷つけ処理とは、例えば $\alpha$ 型結晶構造（コランダム構造）のアルミナ粉末を用いて、基材表面を研磨するか、或は該粉末を分散させた液体中に基材を浸漬して超音波印加を行うことによって、粉末の形状を反映した形状の微細な傷や凹みを基材表面に形成するものである。また、この処理によって、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ粉末が基材表面に極微量残存する可能性もある。これらの傷や凹み或は極微量のアルミナ粉末の残存によって、上記と同様に次工程の酸化処理で形成される $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ結晶核の生成ポイント（酸化物ポイント）がより多数且つ均一に形成されることになる。尚、こうした処理で用いる粉末としては、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ粉末に限らず、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ や $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等のコランダム構造を有する粉末も適用できるが、最表面に形成されるアルミナ皮膜と同じ $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ粉末を用いることが好ましい。また、こうした粉末は、微細なアルミナ皮膜を形成するという観点からして、より小さいものを用いることが好ましく、平均粒子径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下のもの、より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものを用いるのが良い。

## 【 0 0 3 3 】

また、別の前処理の手法としてメタルイオンボンバード処理もある。メタルイオンボンバード処理は、例えば真空アーク蒸発源を用い、真空アーク放電により金属ターゲット材を蒸発させ、生成した金属イオンにバイアス電圧でエネルギーを与えて基材に高温で衝突させ、最表面においては前記メタルの含有量が多い基材（或は下地層）と前記メタルとの混合層を形成するものである。

## 【 0 0 3 4 】

尚、下地皮膜の膜厚は、硬質皮膜として期待される耐摩耗性を十分に発揮させるため、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上とするのがよく、より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。しかし下地皮膜の膜厚が厚すぎると、切削時に該下地皮膜に亀裂が生じ易くなり長寿命化が図れなくなるので、硬質皮膜の膜厚は $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下に抑えるのがよい。

## 【 0 0 3 5 】

また、別の種類の下地皮膜としては、酸化物セラミックス（例えばYttrium St

abilized Zirconia) 等のいわゆるサーマルバリアコーティングを用いることも出来る。この場合は、特に膜厚に制約は無い。

#### 【 0 0 3 6 】

上記下地皮膜の形成方法は特に限定されないが、耐摩耗性の良好な硬質皮膜を形成するには、PVD法で形成することが好ましく、該PVD法としてAIP法や反応性スパッタリング法を採用することがより好ましい。また、PVD法で下地皮膜を形成する方法を採用すれば、下地皮膜の形成と $\alpha$ アルミナ皮膜の形成を同一装置内で成膜を行うことができる可能性もあるので、生産性向上の観点からも好ましい。

#### 【 0 0 3 7 】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

#### 【 0 0 3 8 】

##### 【実施例】

図1に示すPVD装置（真空成膜装置）を用いて、本発明のアルミナ皮膜の形成を行った。まず、超硬合金基材上に予めAIP法によってCrN皮膜（下地皮膜）を形成した試験片を、装置1内の遊星回転治具4にセットし、装置1内がほぼ真空状態となるまで排気した後、装置内部の側面と中央に配置したヒータ5で試料を750℃まで加熱した。試験片が750℃になった時点で、装置1内に酸素ガスを流量300sccm、圧力約0.75Paで導入し、20分間表面の酸化処理を行った。尚、図1中7は、AIP法によって下地皮膜を形成するときのAIP用蒸発源を示している。

#### 【 0 0 3 9 】

次に、2台のアルミターゲットを装着したスパッタリングカソード6を、アルゴンと酸素の雰囲気中で、約2.5kWのパルスDC電力を投入してスパッタを行い、前記酸化温度とほぼ同じ温度条件（750℃）で、酸化アルミ（アルミナ）の形成を行った。アルミナの形成にあたっては、放電電圧制御とプラズマ発光

分光を利用して、放電状態をいわゆる遷移モードに保ち、約  $2\ \mu\text{m}$  のアルミナ皮膜を形成した。尚、これらの皮膜形成では、前記図 1 に示した回転テーブル 3 を回転（公転）させるとともに、その上に設置した遊星回転治具 4 も回転させながら行った。

#### 【0040】

成膜処理後のアルミナ皮膜は、薄膜 X 線回折によって結晶性を分析し、アルミナ皮膜の結晶構造を特定した。その結果、アルミナ皮膜からは、 $\alpha$  結晶構造のアルミナを示す回折ピークのみが観察できることが確認できた。

#### 【0041】

上記アルミナ皮膜を透過型電子顕微鏡（TEM）によって観察した結果を、図 2（図面代用写真）に示す（倍率：20000 倍）。この TEM 像および同時に実施した EDX 分析（エネルギー分散形 X 線分析）によると、この皮膜は基材に近い方から、CrN 皮膜、CrN の表面に酸化処理工程によって形成された厚み：30～40 nm のクロム酸化物（ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ）層、およびアルミナ層の 3 層構造となっていることが分かった。また、アルミナおよびクロム酸化物層については、電子線回折によって分析したところ、いずれもコランダム構造を有しており、夫々  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  であることが確認できた。

#### 【0042】

図 2 の一部を拡大して図 3（図面代用写真）に示す。この図 3 から明らかなように、皮膜成長が進み膜厚が大きくなるにつれて結晶粒が大きくなり、表面近傍では結晶の幅が最大で  $0.5\ \mu\text{m}$ 、柱状結晶の長さで  $1.5\ \mu\text{m}$  に達していることが分かる。これに対して、皮膜の成長初期では、最大でも  $0.3\ \mu\text{m}$  程度の大きさであることが分かる。

#### 【0043】

このように皮膜の成長初期には、微細な結晶が形成され、皮膜成長と共に結晶粒が成長するのは一般的な傾向であるが、これまで PVD 法によって形成したアルミナ皮膜に関する皮膜断面観察によれば（前記非特許文献 2～4）、 $\alpha$  アルミナが形成できた試料においても皮膜形成初期における結晶が微細な  $\gamma$  アルミナ層が観察されており、 $\alpha$  型の結晶はこの中から成長すると報告されている。こうし

たことから、PVD法によって $\alpha$ アルミナ皮膜を形成した場合には、皮膜成長初期の結晶微細領域では $\gamma$ アルミナの含有が避けられないものと考えられているのである。

#### 【0044】

しかしながら、上記の手順で形成したアルミナ皮膜について、TEM観察時に $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との界面近傍のアルミナ皮膜を電子線回折によって分析したところ、あらゆる領域において $\alpha$ アルミナからの回折結果が得られ、 $\gamma$ アルミナは検出されないことが判明した。こうしたことから、下地皮膜の種類も含めて、適切な条件下でアルミナ皮膜を形成することによって、皮膜成長初期の段階の結晶が微細な領域においても、 $\alpha$ アルミナが形成できることが明らかになった。

#### 【0045】

また、この皮膜では、結晶が微細な構造を有する皮膜成長初期から、膜厚が増大するにつれて、結晶粒が柱状に大きく成長していくが、いずれの結晶成長においても電子線回折では $\alpha$ アルミナのみが観察されていたのである。

#### 【0046】

上記実施例では、本発明の $\alpha$ アルミナは、CrNを下地皮膜として形成してその上に、750℃の基材温度でその表面層を酸化処理し、引き続き下地皮膜上にアルミナ皮膜を形成することで得られたものであるが、本発明者らが、実質的に $\alpha$ 結晶構造だけからなるアルミナ皮膜を形成するための最適な条件について検討したところ、次のような製造条件によっても $\alpha$ アルミナが形成できることが判明した。即ち、下地皮膜の酸化処理工程に先立って、下地皮膜の表面をArイオン等によるイオンボンバード処理を施すか、或はコランダム構造の酸化物粉末（好ましくは $\alpha$ アルミナの粉末）により下地皮膜表面を傷つけ処理を施せば、700℃程度で基材表面の酸化処理を行っても同様の $\alpha$ アルミナ皮膜が形成できることが確認できた。

#### 【0047】

これらのことから、本発明の $\alpha$ アルミナ皮膜は、下地皮膜をCrNとして上記のような前処理（イオンボンバード処理や酸化物粉末による傷付け処理）を組み合わせる場合には、酸化処理および皮膜形成のときの基材温度を700



℃以上として処理を行い、前処理を行わない場合には、酸化処理および皮膜形成のときの基材温度を750℃以上として処理を行えば、PVD法によるアルミナ皮膜形成によって、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜が形成できることが分かる。

#### 【0048】

尚、イオンボンバード処理を施す場合には、図1に示した装置構成において、ガスイオンプラズマ若しくは金属イオンプラズマを形成するための熱電子放出用途フラメントを装置内に配置すると共に（図示せず）、基材にバイアス電圧が印加できるような電源を設置し、適切な値（例えば、-400V以上）のバイアス電圧を印加してイオンボンバード処理ができるような装置構成にすれば良い。

#### 【0049】

##### 【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、切削工具等に適用して高温で使用したときにクラックの発生原因なる $\gamma$ アルミナを実質的に含まない $\alpha$ 型結晶構造を有するアルミナ皮膜が実現できた。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の実施に用いる装置例を示す概略説明図（上面図）である。

##### 【図2】

実施例で得られたアルミナ皮膜の結晶構想を透過型電子顕微鏡（TEM）によって観察した結果を示す図面代用写真である。

##### 【図3】

図2の一部を拡大して示した図面代用写真である。

##### 【符号の説明】

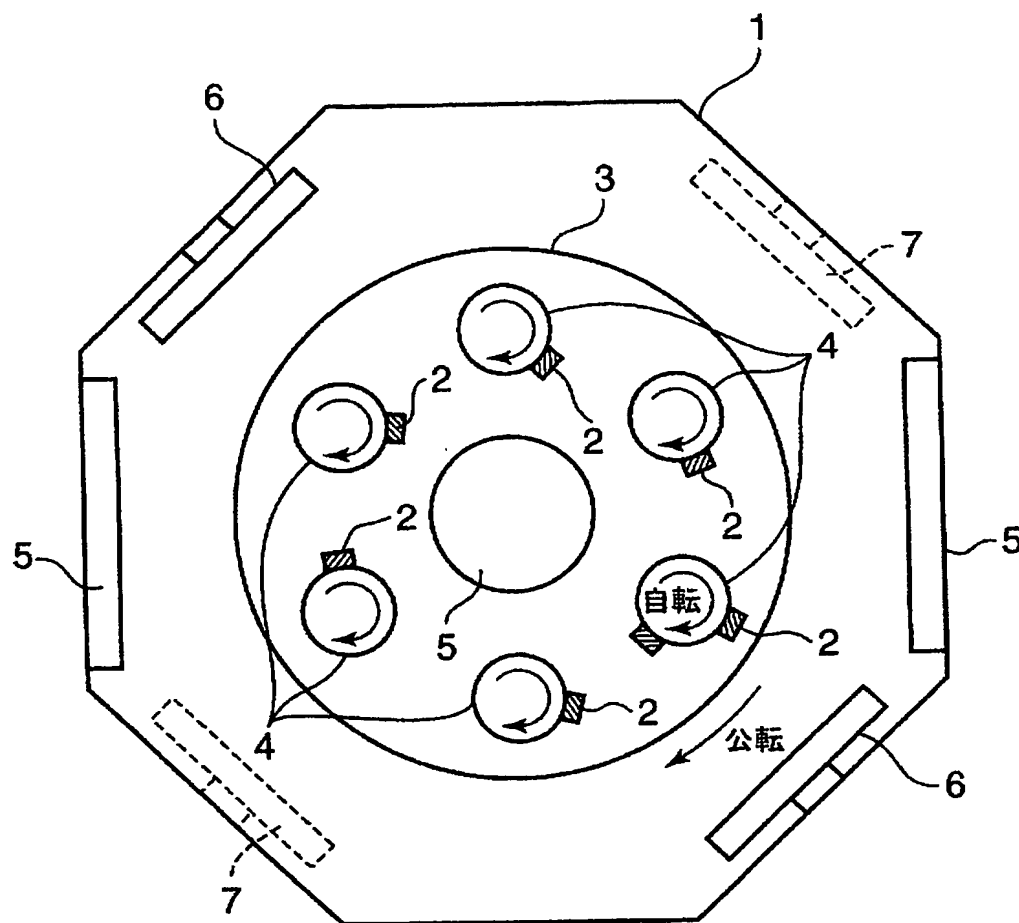
- 1 装置
- 2 試料（基板）
- 3 回転テーブル
- 4 遊星回転治具
- 5 ヒータ
- 6 スパッタリングカソード

7 AIP用蒸発源

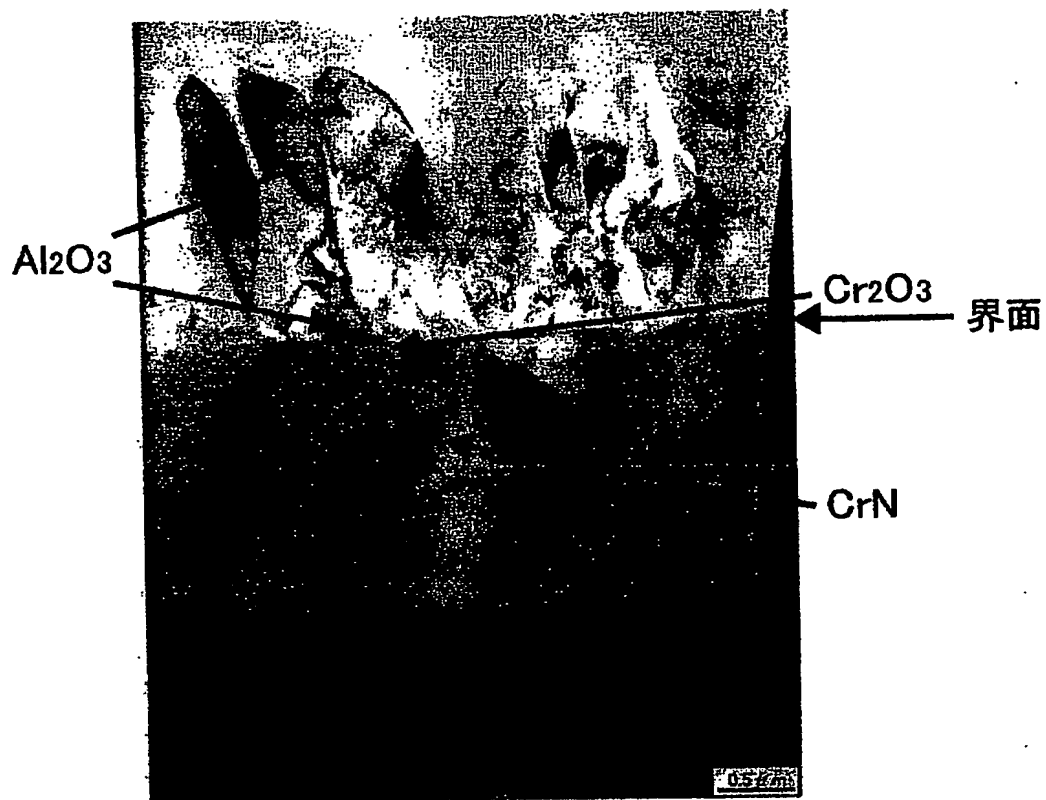
【書類名】

図面

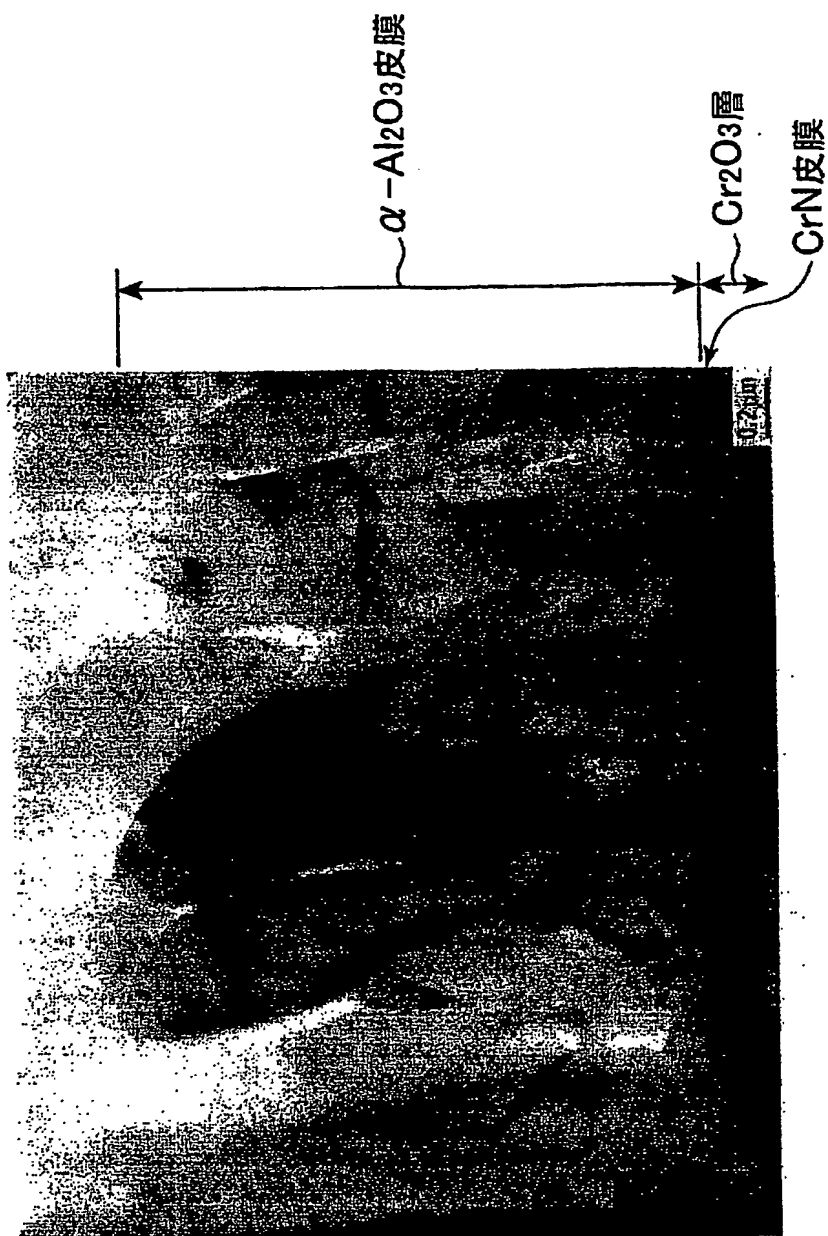
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 切削工具等に適用して高温で使用したときにクラックの発生原因なる $\gamma$  アルミナを実質的に含まない $\alpha$  型結晶構造を有するアルミナ皮膜を提供する。

【解決手段】 基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む）上に物理蒸着法によって形成したアルミナ皮膜であって、該アルミナ皮膜の結晶構造を断面透過型電子顕微鏡で観察したときに（倍率：20000倍）、少なくとも皮膜成長開始部は微細構造のアルミナ結晶で構成されており、当該微細結晶領域においては $\alpha$  型結晶構造以外の結晶構造が実質的に観察されないものである。

【選択図】 図3

特願 2003-125549

出願人履歴情報

識別番号

[000001199]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

2002年 3月 6日  
住所変更  
兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号  
株式会社神戸製鋼所